

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT IM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
21. Juni 2001 (21.06.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/44334 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08G 18/00**,
C08F 8/30

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/12279

(22) Internationales Anmeldedatum:
6. Dezember 2000 (06.12.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 60 864.4 17. Dezember 1999 (17.12.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **LICHT, Ulrike**
[DE/DE]; Plauener Weg 26, 68309 Mannheim (DE).
HÄBERLE, Karl [DE/DE]; Allerheiligenstrasse 15,

67346 Speyer (DE). **LACH, Christian** [DE/DE]; Ed-
uard-Jost-Strasse 16, 67098 Bad Dürkheim (DE). **KIEL-
HORN-BAYER, Sabine** [DE/DE]; Dürkheimer Strasse
10, 67133 Maxdorf (DE). **SCHUMACHER, Karl-Heinz**
[DE/DE]; Am Bürgergarten 30, 67433 Neustadt (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): CA, JP, US.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

Veröffentlicht:

— Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.



WO 01/44334 A2

(54) Title: CARBODIIMIDES IN EMULSION POLYMERISATES

(54) Bezeichnung: CARBODIIMIDE IN EMULSIONSPOLYMERISATEN

(57) Abstract: An aqueous dispersion of a polymer, formed from radically polymerisable compounds (monomers), is characterised in that the dispersed polymer particles contain compounds with carbodiimide groups (carbodiimides for short) and that the carbodiimides are not covalently bonded to the polymer by means of radical copolymerisation.

(57) Zusammenfassung: Wäßrige Dispersion eines Polymeren, aufgebaut aus radikalisch polymerisierbaren Verbindungen (Monomere), dadurch gekennzeichnet, daß die dispergierten Polymerteilchen Verbindungen mit Carbodimidgruppen (kurz Carbodiimide) enthalten und die Carbodiimide nicht durch radikalische Copolymerisation kovalent an das Polymer gebunden sind.

Carbodiimide in Emulsionspolymerisaten

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft eine wässrige Dispersion eines Polymeren, aufgebaut aus radikalisch polymerisierbaren Verbindungen (Monomere), dadurch gekennzeichnet, daß die dispergierten Polymerteilchen Verbindungen mit Carbodiimidgruppen (kurz Carbo-
10 diimide) enthalten und die Carbodiimide nicht durch radikalische Copolymerisation an das Polymer gebunden sind

Im weiteren betrifft die Erfindung Verfahren zur Herstellung der wässrigen Dispersion und ihre Verwendung als Bindemittel.

15

Carbodiimidgruppen reagieren mit Carbonsäuregruppen zu einer N-Acylharnstoffverbindung. Carbodiimidverbindungen eignen sich daher als Vernetzer für Carbonsäuregruppen enthaltende Polymere.

- 20 Aus EP-A-686 626 ist bekannt, wasserlösliche Carbodiimide als Vernetzer der wässrigen Phase von Emulsionspolymerisaten zuzusetzen. Ein Nachteil dieser Verfahrensweise ist, daß die Carbodiimide durch entsprechende Umsetzung z.B. mit ionischen Verbindungen zunächst in eine wasserlösliche Form gebracht werden müssen.
25 Weiterhin sind die Lagerstabilitäten der wässrigen Dispersionen unzureichend. Die Verarbeitung kann allenfalls als 2 Komponenten (2K)-System erfolgen.

- Alternativ können gemäß Hung H. Pham und Mitchell A. Winnik
30 Macromolecules 1999, 32, 7692 - 7695 copolymerisierbare Carbodiimide als Comonomere bei der Emulsionspolymerisation verwendet werden. Die erhaltenen Emulsionspolymerisate sind dann mit Carboxylgruppen vernetzbar. Die Herstellung derartiger copolymerisierbarer Carbodiimide ist z.B. auch in EP-A-808828 beschrie-
35 ben. Auch in diesem Fall ist eine aufwendige chemische Synthese notwendig, um geeignete Carbodiimide, welche eine polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Gruppe haben, herzustellen.

- Aufgabe der vorliegenden Erfindung waren daher mit Carbodiimiden
40 vernetzbare Polymerdispersionen unter Verwendung einfacher Carbodiimide, wie sie aus üblichen Isocyanaten unter Abspaltung von Kohlendioxid erhältlich sind. Die wässrigen Dispersionen sollen lagerstabil sein und gute anwendungstechnische Eigenschaften haben.

45

Demgemäß wurde die eingangs definierte wässrige Dispersion gefunden. Gefunden wurden auch Verfahren zur Herstellung der Dispersion und die Verwendung der Dispersion als Bindemittel.

- 5 Die erfindungsgemäß in der wässrigen Dispersion vorliegenden Carbodiimide sind als solche bekannt und zum Beispiel in WO 99/06460 beschrieben.

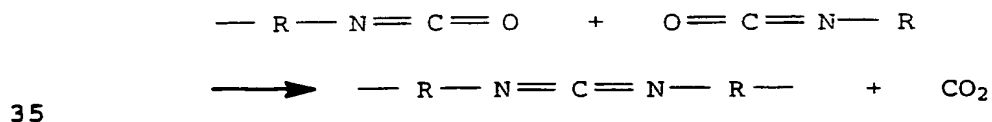
Es handelt sich dabei um Verbindungen mit mindestens einer Carbo-
 10 diimidgruppe der Formel $-N=C=N-$. Die Carbodiimide im Rahmen der vorliegenden Erfindung enthalten keine polymerisierbaren ethylenisch ungesättigte Gruppen. Bevorzugt enthalten die Carbodiimide 1 bis 20 Carbodiimidgruppen.

- 15 Die Carbodiimide haben vorzugsweise eine Wasserlöslichkeit kleiner 100 g, insbesondere kleiner 50 g und besonders bevorzugt kleiner 10 g bzw. kleiner 1 g pro Liter Wasser bei 21°C.

Das zahlenmittlere Molgewicht M_n beträgt vorzugsweise 100 bis
 20 10000 besonders bevorzugt 200 bis 5000 und ganz besonders 500 bis 2000 g/mol.

Das zahlenmittlere Molekulargewicht wird bestimmt durch Endgruppenanalyse der Diisocyanate (d.h. Verbrauch der Isocyanatgruppen
 25 durch Carbodiimidbildung, s. unten) oder falls die Endgruppenanalyse nicht möglich ist, durch Gelpermeationschromatographie (Polystyrolstandard, THF als Elutionsmittel).

Carbodiimidgruppen sind in einfacher Weise aus zwei Isocyanat-
 30 gruppen unter Abspaltung von Kohlendioxid erhältlich:



Ausgehend von Diisocyanaten sind so oligomere Verbindungen mit mehreren Carbodiimidgruppen und gegebenenfalls Isocyanatgruppen, insbesondere endständigen Isocyanatgruppen, erhältlich.

40

Die noch vorhandenen Isocyanatgruppen können z.B. mit Alkoholen, Thiolen, primären oder sekundären Aminen weiter umgesetzt werden, unter Bildung von Urethan, Thiourethan oder Harnstoffgruppen. Bevorzugt enthalten die Alkohole, Thiole, primären und sekundären

- 45 Amine außer Hydroxylgruppen, Thiolgruppen und primären bzw. sekundären Aminogruppen keine weiteren funktionellen Gruppen. Die

Carbodiimide können daher Isocyanatgruppen und deren vorstehende Umsetzungsprodukte enthalten.

Die Carbodiimide enthalten vorzugsweise keine ionischen Gruppen und keine Polyalkylenoxidgruppen mit mehr als 5 Äthylenoxideinheiten, insbesondere enthalten sie generell keine Polyalkylenoxidgruppen mit mehr als 5 Äthylenoxideinheiten. Ganz besonders bevorzugt enthalten sie weder ionische Gruppen noch Äthylenoxydgruppen.

10

Besonders bevorzugt bestehen die Carbodiimide aus den Carbodiimidgruppen, Kohlenwasserstoffgruppen und gegebenenfalls Isocyanatgruppen bzw. deren Umsetzungsprodukte mit Hydroxyl-, Thiol-, primären oder sekundären Aminogruppen.

15

Bevorzugt sind Carbodiimide, die unter Kohlendioxidabspaltung aus Polyisocyanaten, insbesondere Diisocyanaten erhältlich sind.

Als Diisocyanate in Betracht kommen z.B. Diisocyanate $X(NCO)_2$, wobei X für einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, einen cycloaliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 7 bis 15 Kohlenstoffatomen steht. Beispiele derartiger Diisocyanate sind Tetramethylenendiisocyanat, Hexamethylenendiisocyanat, Dodecamethylenendiisocyanat, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 1-Isocyanato-3,5,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (IPDI), 2,2-Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)-propan, Trimethylhexandiisocyanat, 1,4-Diisocyanatobenzol, 2,4-Diisocyanatotoluol, 2,6-Diisocyanatotoluol, 4,4'-Diisocyanato-diphenylmethan, 2,4'-Diisocyanato-diphenylmethan, p-Xylylenendiisocyanat, Tetramethylxylylenendiisocyanat (TMXDI), die Isomeren des Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)methans (HMDI) wie das trans/trans-, das cis/cis- und das cis/trans-Isomere sowie aus diesen Verbindungen bestehende Gemische.

35

Die Gesamtmenge der Carbodiimide wird vorzugsweise so gewählt, daß je 1 kg Polymer 0,0001 bis 2 mol, insbesondere 0,001 bis 2 mol, besonders bevorzugt 0,01 bis 2 mol und ganz besonders bevorzugt 0,025 bis 1 mol Carbodiimidgruppen vorliegen. Ein besonders bevorzugter Bereich ist auch 0,05 bis 1 bzw. bis 0,5 Mol.

40

Bei dem dispergierten Polymeren handelt es sich um ein Polymer, welches aus radikalisch polymerisierbaren Verbindungen (Monomere) durch Polymerisation erhältlich ist.

45

Bevorzugt ist das Polymer zu mindestens 40 Gew.-%, besonders bevorzugt bei mindestens 60 Gew.-% aus sogenannten Hauptmonomeren, ausgewählt aus C₁-C₂₀-Alkyl(meth)acrylaten, Vinylestern von bis zu 20 C-Atome enthaltenden Carbonsäuren, Vinylaromaten mit 5 bis zu 20 C-Atomen, ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vinylhalogeniden, Vinylethern von 1 bis 10 C-Atome enthaltenden Alkoholen, aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 C-Atomen und 1 oder 2 Doppelbindungen oder Mischungen dieser Monomeren aufgebaut.

10

Zu nennen sind z.B. (Meth)acrylsäurealkylester mit einem C₁-C₁₀-Alkylrest, wie Methylmethacrylat, Methacrylat, n-Butylacrylat, Ethylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

15 Insbesondere sind auch Mischungen der (Meth)acrylsäurealkylester geeignet.

Vinylester von Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen sind z.B. Vinyl Laurat, -stearat, Vinylpropionat, Versäurevinylester

20 und Vinylacetat.

Als vinylaromatische Verbindungen kommen Vinyltoluol, α - und p-Methylstyrol, α -Butylstyrol, 4-n-Butylstyrol, 4-n-Decylstyrol und vorzugsweise Styrol in Betracht.

25

Beispiele für Nitrile sind Acrylnitril und Methacrylnitril.

Die Vinylhalogenide sind mit Chlor, Fluor oder Brom substituierte ethylenisch ungesättigte Verbindungen, bevorzugt Vinylchlorid und

30 Vinylidenchlorid.

Als Vinylether zu nennen sind z.B. Vinylmethylether oder Vinylisobutylether. Bevorzugt werden Vinylether von 1 bis 4 C-Atome enthaltenden Alkoholen.

35

Als Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 8 C-Atomen und zwei olefinischen Doppelbindungen seien Butadien, Isopren und Chloropren genannt; solche mit einer Doppelbindung sind z.B. Ethen oder Propen.

40 Neben diesen Hauptmonomeren kann das Polymer weitere Monomere, z.B. Hydroxylgruppen enthaltende Monomere, insbesondere C₁-C₁₀-Hydroxyalkyl(meth)acrylate, (Meth)acrylamid, ethylenisch ungesättigte Säuren, insbesondere Carbonsäuren, wie (Meth)acrylsäure oder Itaconsäure, und deren Anhydride, Dicarbonsäuren und 45 deren Anhydride oder Halbester, z.B. Maleinsäure, Fumarsäure und Maleinsäureanhydrid als Bestandteile enthalten.

Säuregruppen liegen im Polymer vorzugsweise zumindest teilweise zunächst nicht in freier Form vor, da sie mit den Carbodiimiden vernetzen. Soweit Säuregruppen im Polymer gewünscht sind, können diese durch chemische Reaktion, z.B. durch Veresterung oder

5 Veretherung, blockiert oder einfach durch Zugabe einer Base, z.B. Alkalihydroxyde wie NaOH neutralisiert werden. Insbesondere eignen sich dazu bei 21°C flüchtige Basen wie Ammoniak, die später leicht abgetrennt werden können bzw. bei der späteren Verwendung entweichen. Nach Entfernung des Blockierungsmittels oder der Base

10 liegt dann die freie Säure vor und eine Vernetzung mit den Carbodiimidgruppen kann erfolgen.

Die Herstellung der wässrigen Dispersion erfolgt vorzugsweise durch Emulsionspolymerisation.

15

Dazu werden die Carbodiimide vorzugsweise im Gemisch mit den Monomeren in Wasser mit Hilfe einer oberflächenaktiven Substanz emulgiert.

20 Insbesondere werden Carbonsäuregruppen enthaltende Monomere vor Zugabe der Carbodiimide zumindest teilweise neutralisiert bzw. die Carbonsäuregruppen blockiert. Es ist dabei keinesfalls notwendig, daß alle Carbonsäuregruppen blockiert oder neutralisiert werden. Nach Zugabe der Carbodiimide kommt es zu einer Umsetzung

25 des Carbodiimidgruppen mit den vorhandenen, freien Carbonsäuregruppen, wodurch eine spätere Vernetzung (d.h. nach erfolgter Polymerisation) innerhalb des dispergierten Polymerteilchens bewirkt wird. Eine derartige "innere" Vernetzung trägt zur Ausbildung von guten anwendungstechnischen Eigenschaften, bei Kleb-

30 stoffen insbesondere eine gute Reißkraft und Reißdehnung, bei. Es hat sich als besonders vorteilhaft erwiesen, wenn 10 bis 90 mol-%, besonders bevorzugt 30 bis 70 mol-%, ganz besonders bevorzugt 40 bis 60 mol-% der insgesamt ursprünglich vorhandenen Carbodiimidgruppen der Carbodiimide bereits mit Carbonsäure-

35 gruppen der Monomeren reagieren und daher ein entsprechender Gehalt an reaktiven Carbonsäuregruppen eingestellt wird. Der gewünschte Gehalt an reaktiven Carbonsäuregruppen bestimmt sich z.B. einfacher Weise durch den Neutralisierungsgrad.

40 Bei der Emulgierung in Wasser entstehen emulgierte Monomertropfchen mit einem Durchmesser von bis zu 50 µm; die Carbodiimide sind in diesen Monomertropfchen gelöst bzw. dispergiert. Bei der üblichen Emulsionspolymerisation findet die Polymerisation außerhalb dieser Monomertropfchen in von der oberflächenaktiven

45 Substanz gebildeten Micellen statt, welche um mindestens eine Größenordnung kleiner als die Monomertropfchen sind.

Die Monomeren und Carbodiimide müssen daher durch die Wasserphase zum Polymerisationsort diffundieren. Obgleich die Carbodiimide sehr hydrophob sind, kann festgestellt werden, daß die Carbodiimide nach der Emulsionspolymerisation, wie gewünscht, in den 5 Polymerteilchen enthalten sind.

Ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen wässrigen Dispersion ist die Methode der Miniemulsionspolymerisation. Bei dieser Variante der Emulsionspolymerisation werden die 10 Monomertröpfchen z.B. durch starke Scherung, fein dispergiert. Der Teilchendurchmesser der Monomertröpfchen beträgt dann nur noch bis zu 1 µm. Vorzugsweise wird den Monomeren ein sog. Costabilisator zugesetzt, der durch geringe Wasserlöslichkeit und hohe Löslichkeit in den Monomeren gekennzeichnet ist.

15 Die Polymerisation findet bei der Miniemulsionspolymerisation in den Monomertröpfchen selbst statt.

Generell werden bei der Emulsionspolymerisation ionische und/oder 20 nichtionische Emulgatoren und/oder Schutzkolloide bzw. Stabilisatoren als grenzflächenaktive Verbindungen verwendet.

Eine ausführliche Beschreibung geeigneter Schutzkolloide findet sich in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band XIV/1, 25 Makromolekulare Stoffe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart, 1961, S. 411 bis 420. Als Emulgatoren kommen sowohl anionische, kationische als auch nichtionische Emulgatoren in Betracht. Vorzugsweise werden als begleitende grenzflächenaktive Substanzen ausschließlich Emulgatoren eingesetzt, deren Molekulargewichte im 30 Unterschied zu den Schutzkolloiden üblicherweise unter 2000 g/mol liegen. Selbstverständliche müssen im Falle der Verwendung von Gemischen grenzflächeaktiver Substanzen die Einzelkomponenten miteinander verträglich sein, was im Zweifelsfall an Hand weniger Vorversuche überprüft werden kann. Vorzugsweise werden anionische 35 und nichtionische Emulgatoren als grenzflächenaktive Substanzen verwendet. Gebräuchliche begleitende Emulgatoren sind z.B. ethoxylierte Fettalkohole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₈- bis C₃₆), ethoxylierte Mono-, Di- und Tri-Alkylphenole (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄- bis C₉), Alkalimetallsalze von Dialkylestern 40 der Sulfobernsteinsäure sowie Alkali- und Ammoniumsalze von Alkylsulfaten (Alkylrest: C₈- bis C₁₂), von ethoxylierten Alkanolen (EO-Grad: 4 bis 30, Alkylrest: C₁₂- bis C₁₈), von ethoxylierten Alkylphenolen (EO-Grad: 3 bis 50, Alkylrest: C₄ bis C₉), von Alkylsulfonsäuren (Alkylrest: C₁₂- bis C₁₈) und von 45 Alkylarylsulfonsäuren (Alkylrest: C₉- bis C₁₈).

Geeignete Emulgatoren finden sich auch in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 14/1, Makromolekulare Stoffe, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, Seiten 192 bis 208.

- 5 Handelsnamen von Emulgatoren sind z.B. Dowfax® 2 A1, Emulan® NP 50, Dextrol® OC 50, Emulgator 825, Emulgator 825 S, Emulan® OG, Texapon® NSO, Nekanil® 904 S, Lumiten® I-RA, Lumiten E 3065 etc.
- 10 Die grenzflächenaktive Substanz wird üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf alle zu polymerisierenden Monomeren verwendet.

- Wasserlösliche Initiatoren für die Emulsionspolymerisation sind
- 15 z.B. Ammonium- und Alkalimetallsalze der Peroxidischwefelsäure, z.B. Natriumperoxodisulfat, Wasserstoffperoxid oder organische Peroxide, z.B. tert-Butylhydroperoxid.

- Geeignet sind insbesondere sogenannte Reduktions-,
- 20 Oxidations(Red-Ox)-Initiator Systeme.

Die Red-Ox-Initiator-Systeme bestehen aus mindestens einem meist anorganischem Reduktionsmittel und einem anorganischen oder organischen Oxidationsmittel.

- 25 Bei der Oxidationskomponente handelt es sich z.B. um die bereits vorstehend genannten Initiatoren für die Emulsionspolymerisation.

- Bei der Reduktionskomponenten handelt es sich z.B. um Alkali-
- 30 metallsalze der schwefligen Säure, wie z.B. Natriumsulfit, Natriumhydrogensulfit, Alkalisalze der dischwefligen Säure wie Natriumdisulfit, Bisulfitadditionsverbindungen aliphatischer Aldehyde und Ketone, wie Acetonbisulfit oder Reduktionsmittel wie Hydroxymethansulfinsäure und deren Salze, oder Ascorbinsäure. Die
- 35 Red-Ox-Initiator-Systeme können unter Mitverwendung löslicher Metallverbindungen, deren metallische Komponente in mehreren Wertigkeitsstufen auftreten kann, verwendet werden.

- Übliche Red-Ox-Initiator-Systeme sind z.B. Ascorbinsäure/
- 40 Eisen(II)sulfat/Natriumperoxodisulfat, tert-Butylhydroperoxid/Natriumdisulfit, tert-Butylhydroperoxid/Na-Hydroxymethansulfinsäure. Die einzelnen Komponenten, z.B. die Reduktionskomponente, können auch Mischungen sein z.B. eine Mischung aus dem Natriumsalz der Hydroxymethansulfinsäure und Natriumdisulfit.

Die genannten Verbindungen werden meist in Form wässriger Lösungen eingesetzt, wobei die untere Konzentration durch die in der Dispersion vertretbare Wassermenge und die obere Konzentration durch die Löslichkeit der betreffenden Verbindung in Wasser

5 bestimmt ist.

Im allgemeinen beträgt die Konzentration 0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 2,0 Gew.-%, besonders bevorzugt 1,0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Lösung.

10

Die Menge der Initiatoren beträgt im allgemeinen 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,2 bis 5 Gew.-%, bezogen auf alle zu polymerisierenden Monomeren. Es können auch mehrere, verschiedene Initiatoren bei der Emulsionspolymerisation Verwendung finden.

15

Die Emulsionspolymerisation erfolgt in der Regel bei 30 bis 150, vorzugsweise 50 bis 90°C. Das Polymerisationsmedium kann sowohl nur aus Wasser, als auch aus Mischungen aus Wasser und damit mischbaren Flüssigkeiten wie Methanol bestehen. Vorzugsweise wird

20 nur Wasser verwendet. Die Emulsionspolymerisation kann sowohl als Batchprozeß als auch in Form eines Zulaufverfahrens, einschließlich Stufen- oder Gradientenfahrweise, durchgeführt werden.

Bevorzugt ist das Zulaufverfahren, bei dem man einen Teil des Polymerisationsansatzes oder auch eine Polymersaat vorlegt, auf

25 die Polymerisationstemperatur erhitzt, anpolymerisiert und anschließend den Rest des Polymerisationsansatzes, üblicherweise über mehrere räumlich getrennte Zuläufe, von denen einer oder mehrere die Monomeren in reiner oder in emulgierter Form enthalten, kontinuierlich, stufenweise oder unter Überlagerung eines

30 Konzentrationsgefälles unter Aufrechterhaltung der Polymerisation der Polymerisationszone zuführt.

Die Art und Weise, in der der Initiator im Verlauf der radikalischen wässrigen Emulsionspolymerisation dem Polymerisationsge-

35 fäß zugegeben wird, ist dem Durchschnittsfachmann bekannt. Es kann sowohl vollständig in das Polymerisationsgefäß vorgelegt, als auch nach Maßgabe seines Verbrauchs im Verlauf der radikalischen wässrigen Emulsionspolymerisation kontinuierlich oder stufenweise eingesetzt werden. Im einzelnen hängt dies in an sich

40 dem Durchschnittsfachmann bekannter Weise sowohl von der chemischen Natur des Initiatorsystems als auch von der Polymerisationstemperatur ab. Vorzugsweise wird ein Teil vorgelegt und der Rest nach Maßgabe des Verbrauchs der Polymerisationszone zugeführt.

45

Zur Entfernung der Restmonomeren wird üblicherweise auch nach Ende der eigentlichen Emulsionspolymerisation, d.h. nach einem Umsatz der Monomeren von mindestens 95 %, Initiator zugesetzt.

- 5 Bei der Emulsionspolymerisation wird eine wässrige Dispersion eines Polymeren erhalten, bei der die Carbodiimide nicht durch Copolymerisation an das Polymer kovalent gebunden sind, sondern vorzugsweise in den Polymerteilchen verteilt, d.h. gelöst oder dispergiert sind.
- 10 Die Carbodiimide vernetzen mit Carbonsäuregruppen. Eine Vernetzung kann stattfinden mit Carbonsäuregruppen, welche im gleichen Polymer vorhanden sind. Wie bereits oben ausgeführt sind diese Carbonsäuregruppen vorzugsweise zunächst blockiert oder
- 15 neutralisiert, so daß sie nicht reaktiv sind.
- Erst wenn die Vernetzung mit der vorhandenen Carbodiimidgruppen gewünscht wird, wird das Blockierungsmittel oder Neutralisierungsmittel entfernt.
- 20 In einer bevorzugten Ausführungsform sind die Carbonsäuregruppen mit einer Base, insbesondere einer flüchtigen Base neutralisiert, z.B. Ammoniak. Die flüchtige Base entweicht z.B. bei der späteren Anwendung während der Trocknung der aufgetragenen Beschichtungs-
- 25 oder Imprägnierungsmasse.
- Der erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen kann zur Vernetzung insbesondere auch eine Verbindung mit mindestens zwei Carboxylgruppen zugesetzt werden, kurz Vernetzer genannt.
- 30 Es kann sich beim Vernetzer um niedermolekulare Verbindungen, z.B. Polycarbonsäuren, vorzugsweise Dicarbonsäuren wie Adipinsäure, etc. handeln.
- 35 Es kann sich beim Vernetzer auch um Polymere, z.B. radikalisch polymerisierte Polymere, Polyaddukte oder Polykondensate, z.B. Polyurethane oder Polyester, mit Carbonsäuregruppen, handeln (kurz polymerer Vernetzer genannt).
- 40 Im Falle des polymeren Vernetzers hängt die Auswahl des Polymeren von der späteren Verwendung der erfindungsgemäßen wässrigen Dispersion ab.
- Im Falle der Verwendung der wässrigen Dispersion als Bindemittel
- 45 dient auch der polymere Vernetzer als Bindemittel. In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich beim polymeren Vernetzer um ein radikalisch polymerisiertes Polymer, welches zu

mindestens 40 Gew.-%, vorzugsweise zu mindestens 60 Gew.-% aus den obigen Hauptmonomeren besteht.

Die Menge des Vernetzers wird vorzugsweise so gewählt, daß pro 5 Mol Carbodiimidgruppe mindestens 0,1, insbesondere mindestens 0,5, besonders bevorzugt mindestens 0,8 Mol Carbonsäuregruppen vorhanden sind. Da die Reaktion zwischen den Carbodiimidgruppen und den Carbonsäuregruppen sehr einfach und im allgemeinen vollständig abläuft ist ein Überschuß der Carbonsäuregruppen nicht 10 notwendig. Im allgemeinen wird die Menge der Carbonsäuregruppen des Vernetzers einen Wert von 10 Mol insbesondere 2 Mol pro 1 Mol Carbodiimidgruppe nicht übersteigen. Ein ausreichender Gehalt ist insbesondere 0,8 bis 1,2 Mol Carbonsäuregruppen pro Mol Carbodiimidgruppe.

15 Die vorstehenden Angaben über den Mindestgehalt an Carbonsäuregruppen gelten für den Fall, daß kein Vernetzer zugesetzt wird, entsprechend für den Gehalt der (zunächst blockierten bzw. neutralisierten) Carbonsäuregruppen des Carbodiimide enthaltenden 20 Polymeren.

Die wässrige Dispersion ist auch nach Zusatz des Vernetzers lagerstabil und daher als einkomponentiges System verwendbar.

25 Die Vernetzung mit dem Vernetzer tritt erst bei Entfernung des Wassers ein.

Die erfindungsgemäße wässrige Dispersion eignet sich insbesondere als Bindemittel für Beschichtungsmittel oder Imprägnierungsmittel, z.B. für Klebstoffe, Lacke, Anstriche, Papierstreichmassen 30 oder als Bindemittel für Faservliese, d.h. in allen Fällen, in denen eine Vernetzung und Erhöhung der inneren Festigkeit (Kohäsion) gewünscht ist.

35 Je nach Verwendungszweck kann die wässrige Dispersion Zusatzstoffe wie Verdicker, Verlaufshilfsmittel, Pigmente oder Füllstoffe, Fungizide etc. enthalten.

Bei der Verwendung als Klebstoff können die Dispersionen neben 40 obengenannten Zusatzstoffen noch spezielle, in der Klebstofftechnologie übliche Hilfs- und Zusatzmittel enthalten. Hierzu gehören beispielsweise Verdickungsmittel, Weichmacher oder auch klebrigmachende Harze wie z.B. Naturharze oder modifizierte Harze wie Kolophoniumester oder synthetische Harze wie Phthalatharze.

45

11

Polymer-Dispersionen, welche als Klebstoff Verwendung finden, enthalten besonders bevorzugt Alkyl(meth)acrylate als Hauptmonomere im Polymer. Bevorzugte Anwendungen im Klebstoffgebiet sind auch Kaschierklebstoffe, z.B. für die Verbund- und Glanzfolien-

5 kaschierung (Verklebung von transparenten Folien mit Papier oder Karton).

Die Glasübergangstemperatur der Polymeren (sowohl des Carbodiimid enthaltenden Polymeren als auch gegebenenfalls des polymeren

10 Vernetzers) wird bei der Verwendung als Klebstoff bevorzugt auf Werte kleiner 50°C, insbesondere kleiner 20°C besonders bevorzugt kleiner 10°C eingestellt (ASTM 3418/82, "midpoint temperature" der Differentialthermoanalyse).

15 Die wässrige Dispersion ist auch nach Zusatz des Vernetzers lagerstabil.

Die wässrige Dispersion kann nach üblichen Verfahren auf die zu beschichtenden oder zu imprägnierenden Substrate aufgebracht wer-

20 den.

Die Vernetzung mit dem Vernetzer tritt mit Verflüchtigung des Wassers ein. Im Falle der Vernetzung mit Carbonsäuregruppen des Polymeren selbst entweicht mit dem Wasser eine flüchtige Base als

25 Neutralisierungsmittel, so daß dann auch hier Vernetzung eintritt.

Die erhaltenen Beschichtungen und Imprägnierungen haben gute anwendungstechnische Eigenschaften, insbesondere eine hohe innere

30 Festigkeit. Die hohe Festigkeit wird erreicht, obwohl die Carbodiimide nicht durch radikalische Copolymerisation und besonders bevorzugt auch in keiner sonstigen Weise kovalent an das Polymer gebunden sind. Gegebenenfalls kann angenommen werden, daß die Reaktion der Carbodiimide mit dem Vernetzer oder mit Carbonsäure-

35 gruppen des Polymeren selbst eine Verschlaufung von Polymerketten bewirkt.

I. Herstellung von wässrigen Dispersionen

40 Beispiel 1

In einer wässrigen Phase, enthaltend 340 g Wasser, 18 g eines niederethoxylierten C13-Fettalkohols, 14 g einer 45 % wässrigen Lösung des Natriumsalzes der Disulfonsäure eines dodecylsubsti-

45 tuierten Diphenylethers, 42 g einer 15 %igen wässrigen Lösung von

12

Natriumlaurylsulfat, 8 g Acrylamid und 4 g Acrylsäure, wurden 300 g Styrol und 435 g n-Butylacrylat dispergiert (Zulauf 1).

In einem 2 l-Reaktor wurden zu 200 g deionisiertem Wasser, enthaltend eine Polystyrol-Feinsaat (1 Gew.-Teil auf 100 Gew.-Teile Monomer) bei 80°C 8 g einer Lösung von 2 g Natriumpersulfat in 78 g Wasser (Zulauf 2) zugegeben. Dann wurden Zulauf 1 und die Restmenge von Zulauf 2 über 3 Stunden bei 80°C Temperatur zugefahren. Es wurde 1 Stunde bei 80°C zur Vervollständigung des Umsatzes nachreagiert, auf Raumtemperatur abgekühlt und der pH-Wert mit Natronlauge auf 8,5 eingestellt.

Teilchendurchmesser der erhaltenen Polymerteilchen: 200 nm, Festgehalt: 50,5 %.

15

Beispiel 2

Die Synthese wurde analog zu Beispiel 1 durchgeführt, jedoch wurde in den zu dispergierenden Monomeren 2 Gew.-Teile (auf 100 Gew.-Teile Monomere) des methyldiglykolmodifizierte Carboimid der Formel I gelöst:

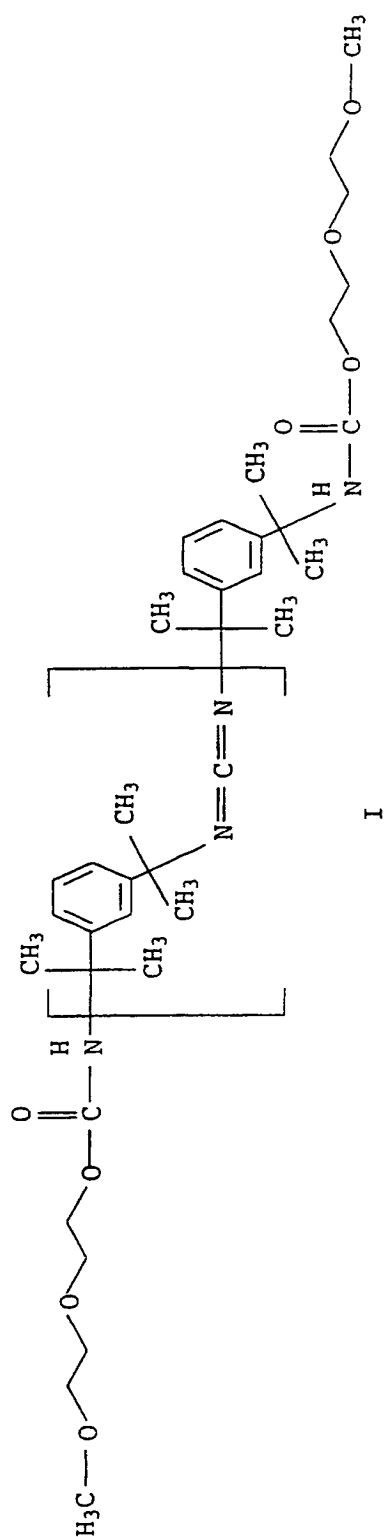
25

30

35

40

45



Die Acrylsäure im Zulauf 1 war wie in Beispiel 1 nicht neutralisiert. Sie reagiert daher bereits vollständig mit den Carbodiimidgruppen, so daß im späteren Polymer keine Carbodi-
5 imidgruppen mehr vorhanden sind.

Teilchendurchmesser der erhaltenen Polymerteilchen: 190 nm, Fest-
gehalt: 49 %.

10 Beispiel 3

Die Synthese wurde analog zu Beispiel 2 durchgeführt, jedoch wurde die wässrige Phase vor Zugabe der Monomerenmischung mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 7 neutralisiert.

15

Teilchendurchmesser der erhaltenen Polymerteilchen: 195 nm, Fest-
gehalt: 49,5 %.

Beispiel 4

20

Die Synthese wurde analog zu Beispiel 3 durchgeführt, jedoch wurde die wässrige Phase vor Zugabe der Monomerenmischung durch Zugabe von Ammoniak auf einen pH-Wert von 9 neutralisiert.

25 Teilchendurchmesser der erhaltenen Polymerteilchen: 188 nm, Fest-
gehalt: 49 %.

II. Anwendungstechnische Prüfung

30 Bestimmung der Reißkraft und Reißdehnung:

Nach DIN 53504 wurden mit einer Zugprüfmaschine die Reißkraft und Reißdehnung der aus den wäßrigen Dispersionen hergestellten Filme bestimmt.

35

Zur Beurteilung der Vernetzungseffizienz wurden temperaturabhän-
gige Messungen des Speichermoduls E' durchgeführt. Hierbei deutet
ein erhöhter Speichermodul auf eine Vernetzung des Polymerfilms
hin. In der Tabelle ist der Wert für E' bei 150°C in Pascal ange-

40 geben.

15

Beispiel	Reißkraft (N/mm ²)	Reißdehnung (%)	E'
1*	2,56	1024	10000
2*	3,17	653	2000
3	2,1	1172	60000
4	3,48	1051	100000

* zum Vergleich

III. Herstellung eines Miniemulsionspolymerisates

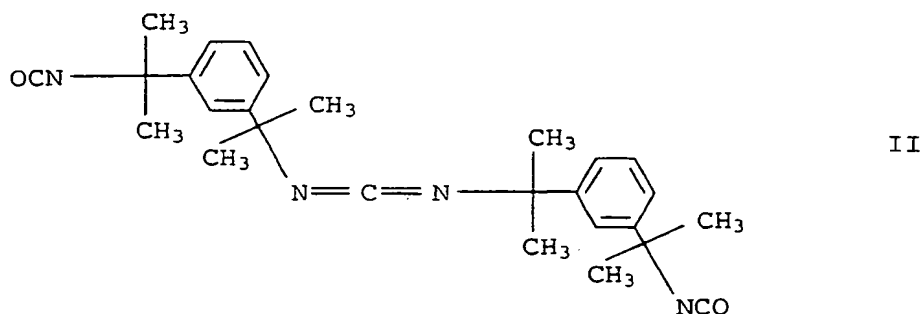
10

In einem Reaktionsgefäß mit Rührer wurde eine wässrige Emulgatorlösung vorgelegt. Hierzu gab man innerhalb von 2 Minuten eine Lösung des Carbodiimids der Formel II in den zu polymerisierenden Monomeren (Monomer/Carbodiimidlösung). Anschließend rührte man weitere 10 Minuten. Die Carbodiimid-haltigen Monomeremulsionen wurden mittels Ultraschall homogenisiert, so daß Miniemulsionen mit einem Teilchendurchmesser unter 1 µm erhalten wurden (= Zulauf 1). Die Vorlage 2 wurde in einem Polymerisationsgefäß vorgelegt und unter Rühren auf 80°C erwärmt. Nach Erhitzen der Vorlage 2 auf 80°C wurden Zulauf 1, Zulauf 2 und Zulauf 3 gleichzeitig gestartet und in die Vorlage 2 unter Rühren innerhalb von 3 Stunden zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe von Zulauf 1 und Zulauf 2 in die Vorlage 2 wurde noch 30 Minuten bei 80°C nachpolymerisiert und dann auf 25°C abgekühlt.

25

Zulauf 1:	1547,1 g	H ₂ O
	21 g	Steinapol NLS (Na-Laurylsulfat) (Emulgator)
	105 g	Carbodiimid (Formel II)
	840 g	n-Butylacrylat
	210 g	Methylacrylat
Vorlage 2:	375 g	Wasser
	3,15 g	Ethylendiamintetraessigsäure-Eisen III-Natriumsalz
Zulauf 2:	199,5 g	Wasser
	10,5 g	Na-persulfat
Zulauf 3:	42 g	10 %ige NaOH

45



IV. Prüfung des Miniemulsionspolymerisats als Klebstoff für die Glanzfolienkaschierung

15

Glanzfolienkaschierung mit Karton (Chromoduplex-Karton) und Polypropylen (Corona-vorbehandelt) bzw. mit Karton und Celluloseacetatfolie

- 20 Der unter III erhaltenen Miniemulsion wurde ein Vernetzer mit Carbonsäuregruppen zugesetzt. Beim Vernetzer handelte es sich um eine wäßrige Dispersion eines Polyacrylats, welches zu 2 Gew.-% aus Acrylsäure aufgebaut ist (Feststoffgehalt 55 Gew.-%, pH-Wert 6,5). Die erhaltene Dispersion wurde dann als Klebstoff
- 25 verwendet.

Die vorbehandelte Seite der Polypropylenfolie (PP) bzw. der Acetatfolie wurde mit Klebstoff beschichtet. Nach dem Trocknen mit Kaltluft wurde der Karton aufgelegt und mit einer Laborkaschierrolle angerollt. Die zugeschnittenen Kaschierungen wurden in der Rollenpresse gepreßt.

30

Die Haftung wurde durch Abziehen der Folie vom Karton im Winkel von ca. 180 Grad geprüft.

35

- Auswertung:
- 1 = Vollflächiger Papier- oder Farbausriß
 - 2 = Teilweiser Papier- oder Farbausriß
 - 3 = Gute Haftung mit Adhäsionsbruch Karton oder Folie (AK, AF)
 - 4 = Schwache Haftung mit AK oder AF
 - 5 = Keine Haftung auf Karton oder Folie
- 40

Zur Bestimmung der Nutstandfestigkeit wurden die kaschierten Proben 1 Woche bzw. 6 Wochen nach der obigen Herstellung genutzt.

45

Beurteilung der Nutung:

- 1 = Nut ist vollständig in Ordnung
 2 = Nut ist nur an vereinzelten Stellen leicht
 geöffnet
 3 = Nut ist an einzelnen Stellen deutlich geöffnet
 4 = Nut ist vollständig offen

Zum Vergleich wurde in gleicher Weise Acronal®A 3105 geprüft. Es handelt sich dabei um ein vernetzendes Emulsionspolymerisat, welches als Glanzfolienkaschierklebstoff Verwendung findet.

Ergebnisse:	Trägermaterial	Haftung nach			Nutstandfestigkeit nach	
		24 h	1 Woche	6 Wochen	1 Woche	6 Wochen
Miniemulsion ¹⁾	oPP-Folie	1	1	1	1	1-2
	Acetat-Folie	1	1	1	1	1-2
Miniemulsion ²⁾	oPP-Folie	1	1	1	1	1
	Acetat-Folie	1	1	1	1	1
Acronal A 3105	oPP-Folie	1	1	1	2	2-3
	Acetat-Folie	1	1	1	2	2-3

1) 1 Gew.-Teil der Miniemulsion wurde mit 1 Gew.-Teil der Vernetzer-Dispersion gemischt.

2) 2 Gew.-Teile der Miniemulsion wurden mit 1 Gew.-Teil der Vernetzer-Dispersion gemischt.

Patentansprüche

1. Wäßrige Dispersion eines Polymeren, aufgebaut aus radikalisch polymerisierbaren Verbindungen (Monomere), dadurch gekennzeichnet, daß die dispergierten Polymerteilchen Verbindungen mit Carbodiimidgruppen (kurz Carbodiimide) enthalten und die Carbodiimide nicht durch radikalische Copolymerisation an das Polymer gebunden sind.
2. Wäßrige Dispersion gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbodiimide eine Wasserlöslichkeit kleiner 50 g pro Liter Wasser (21°C) haben.
3. Wäßrige Dispersion gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbodiimide ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n von 100 bis 10000 g/mol haben.
4. Wäßrige Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbodiimide 1 bis 20 Carbodiimidgruppen enthalten.
5. Wäßrige Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbodiimide Isocyanatgruppen oder deren Umsetzungsprodukte mit Alkoholen, Thiolen, primären oder sekundären Aminen enthalten.
6. Wäßrige Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbodiimide keine ionische Gruppen und keine Polyalkylenoxydgruppen mit mehr als 5 Ethylenoxid-Einheiten enthalten.
7. Wäßrige Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbodiimide aus Kohlenwasserstoffgruppen, Carbodiimidgruppen, und gegebenenfalls Isocyanatgruppen, bzw deren Umsetzungsprodukte mit Hydroxyl-, Thiol oder primären oder sekundären Aminogruppen bestehen.
8. Wäßrige Dispersionen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß 0,0001 bis 2 mol Carbodiimidgruppen pro kg Polymer vorliegen.
9. Wäßrige Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Polymeren um ein Emulsionspolymerisat handelt.

10. Wäßrige Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Emulsionspolymerisat erhältlich ist durch Emulsionspolymerisation von in Wasser emulgierten Monomertröpfchen mit einem Teilchendurchmesser von bis zu 50 µm und die Carbodiimide in diesen Monomertröpfchen gelöst oder dispergiert sind.
11. Wäßrige Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Emulsionspolymerisat erhältlich ist nach der Methode der Miniemulsionspolymerisation, bei der die in Wasser emulgierten Monomertröpfchen einen Teilchendurchmesser von bis zu 1 µm aufweisen und die Carbodiimide in diesen Monomertröpfchen gelöst oder dispergiert sind.
12. Wäßrige Dispersionen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Polymer insgesamt zu mindestens 40 Gew %, aus Hauptmonomeren ausgewählt aus C1 bis C20 Alkyl(meth)acrylaten, Vinylaromaten mit bis zu 20 C-Atomen, Vinylestern von Carbonsäuren mit 1 bis 20 C-Atomen, ethylenisch ungesättigten Nitrilen, Vinylethern von 1 bis 10 C Atome enthaltenden Alkoholen, Vinylhalogeniden, nicht aromatischen Kohlenwasserstoffen mit 2 bis 8 C Atomen und mit einer oder zwei konjugierten Doppelbindungen oder Mischungen dieser Monomeren besteht.
13. Wäßrige Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß Carbonsäuregruppen des Polymeren zumindest teilweise neutralisiert sind.
14. Wäßrige Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Dispersion als Vernetzer eine Verbindung mit mindestens zwei Carboxylgruppen enthält.
15. Wäßrige Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei dem Vernetzer um ein radikalische polymerisiertes Polymer, ein Polyaddukt oder ein Polykondensat handelt.
16. Verwendung der wäßrigen Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15 als Bindemittel für Beschichtungsmittel oder Imprägnierungsmittel.
17. Verwendung der wäßrigen Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15 als Bindemittel in Klebstoffen, Lacken, Anstrichen, Papierstreichmassen oder als Bindemittel für Faservliese.

20

18. Verwendung der wäßrigen Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15 als Bindemittel für Kaschierklebstoffe, insbesondere für Glanzfolienkaschierklebstoffe.

5 19. Beschichtungsmittel oder Imprägnierungsmittel, enthaltend eine wäßrige Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15.

20. Mit einer wäßrigen Dispersion gemäß einem der Ansprüche 1 bis 15 beschichtete Substrate.

10

15

20

25

30

35

40

45

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
21. Juni 2001 (21.06.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/44334 A3

(51) Internationale Patentklassifikation: **C08G 18/00**,
C08F 8/30, C08G 18/79, 18/02, 18/10

67346 Speyer (DE). **LACH, Christian** [DE/DE]; Eduard-Jost-Strasse 16, 67098 Bad Dürkheim (DE). **KIEL-HORN-BAYER, Sabine** [DE/DE]; Dürkheimer Strasse 10, 67133 Maxdorf (DE). **SCHUMACHER, Karl-Heinz** [DE/DE]; Am Bürgergarten 30, 67433 Neustadt (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/12279

(22) Internationales Anmeldedatum:
6. Dezember 2000 (06.12.2000)

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESSELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): CA, JP, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

(30) Angaben zur Priorität:
199 60 864.4 17. Dezember 1999 (17.12.1999) DE

Veröffentlicht:
--- mit internationalem Recherchenbericht

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESSELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen
Recherchenberichts: 27. Dezember 2001

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **LICHT, Ulrike** [DE/DE]; Plauener Weg 26, 68309 Mannheim (DE).
HÄBERLE, Karl [DE/DE]; Allerheiligenstrasse 15.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 01/44334 A3

(54) Title: CARBODIIMIDES IN EMULSION POLYMERISATES

(54) Bezeichnung: CARBODIIMIDE IN EMULSIONSPOLYMERISATEN

(57) Abstract: An aqueous dispersion of a polymer, formed from radically polymerisable compounds (monomers), is characterised in that the dispersed polymer particles contain compounds with carbodiimide groups (carbodiimides for short) and that the carbodiimides are not covalently bonded to the polymer by means of radical copolymerisation.

(57) Zusammenfassung: Wäßrige Dispersion eines Polymeren, aufgebaut aus radikalisch polymerisierbaren Verbindungen (Monomere), dadurch gekennzeichnet, daß die dispergierten Polymerteilchen Verbindungen mit Carbodimidgruppen (kurz Carbodiimide) enthalten und die Carbodiimide nicht durch radikalische Copolymerisation kovalent an das Polymer gebunden sind.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 00/12279

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G18/00 C08F8/30 C08G18/79 C08G18/02 C08G18/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PHAM H. H. WINNIK M. A.: "Polymer interdiffusion vs Cross-Linking in Carboxylic Acid- carbodiimide Latex Films" MACROMOLECULES, vol. 32, 1999, pages 7692-7695, XP002167008 cited in the application page 7692 -page 7693 ---	1-20
X	EP 0 805 172 A (DAINICHISEIKA COLOR CHEM ;UKIMA COLOUR & CHEM MFG (JP)) 5 November 1997 (1997-11-05) column 2, line 28 - line 32; claims 2-4,7,9,11,13; examples USEEXAMPLES,1,4,5,6,7,11 --- -/--	1-5, 16-20

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 June 2001

Date of mailing of the international search report

13/06/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rouault, Y

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 00/12279

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 136 006 A (PPG INDUSTRIES INC) 4 August 1992 (1992-08-04) the whole document ----	1-20
A	US 5 925 409 A (NAVA HILDEBERTO) 20 July 1999 (1999-07-20) the whole document -----	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/12279

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0805172	A	05-11-1997	CN 1165833 A	26-11-1997
			JP 10030024 A	03-02-1998
			US 6211293 B	03-04-2001
			US 5929188 A	27-07-1999
US 5136006	A	04-08-1992	US 5105010 A	14-04-1992
US 5925409	A	20-07-1999	AU 8922398 A	16-03-1999
			WO 9910442 A	04-03-1999

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internationales Zeichen
PCT/EP 00/12279

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G18/00 C08F8/30 C08G18/79 C08G18/02 C08G18/10

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoß (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoß gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PHAM H. H. WINNIK M. A.: "Polymer interdiffusion vs Cross-Linking in Carboxylic Acid- carbodiimide Latex Films" MACROMOLECULES, Bd. 32, 1999, Seiten 7692-7695, XP002167008 in der Anmeldung erwähnt Seite 7692 -Seite 7693 ---	1-20
X	EP 0 805 172 A (DAINICHISEIKA COLOR CHEM ;UKIMA COLOUR & CHEM MFG (JP)) 5. November 1997 (1997-11-05) Spalte 2, Zeile 28 - Zeile 32; Ansprüche 2-4,7,9,11,13; Beispiele USEEXAMPLES,1,4,5,6,7,11 --- -/--	1-5, 16-20

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

1. Juni 2001

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

13/06/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Rouault, Y

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 00/12279

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 136 006 A (PPG INDUSTRIES INC) 4. August 1992 (1992-08-04) das ganze Dokument ----	1-20
A	US 5 925 409 A (NAVA HILDEBERTO) 20. Juli 1999 (1999-07-20) das ganze Dokument -----	1-20

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Anmeldezeichen

PCT/EP 00/12279

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0805172 A	05-11-1997	CN 1165833 A	26-11-1997
		JP 10030024 A	03-02-1998
		US 6211293 B	03-04-2001
		US 5929188 A	27-07-1999
US 5136006 A	04-08-1992	US 5105010 A	14-04-1992
US 5925409 A	20-07-1999	AU 8922398 A	16-03-1999
		WO 9910442 A	04-03-1999

THIS PAGE BLANK (USPTO)